



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift
11 DE 38 14 783 A 1

21 Aktenzeichen: P 38 14 783.1
22 Anmeldetag: 30. 4. 88
43 Offenlegungstag: 9. 11. 89

51 Int. Cl. 4:
C 08 L 23/08

C 08 L 25/06
C 08 K 5/01
C 08 K 5/02
C 08 K 7/04
C 08 J 9/20
C 08 F 112/08
C 08 F 2/18
C 08 K 5/09
// (C08L 23/08,
31:04)C08J 9/18,
9/22,C08F 255/02

Behördenamt

DE 38 14 783 A 1

71 Anmelder:
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

72 Erfinder:
Kerber, Michael, Dr., 6940 Weinheim, DE; Walter,
Manfred, Dr., 6720 Speyer, DE

54 Expandierbare Polymerlegierung in Partikelform und Verfahren zu seiner Herstellung

Expandierbare Polymerlegierung, enthaltend ein Ethylen-Vinylacetat-Copolymeres, Polystyrol, einen kurzfasrigen anorganischen Füllstoff und als Treibmittel einen C₄-C₅-Kohlenwasserstoff oder einen C₁-C₂-Halogenkohlenwasserstoff.

DE 38 14 783 A 1

expandierbare Polymerlegierung verwendet. Als Zellregler benutzt man vorzugsweise Harzsäuren, deren Alkalimetallsalze und/oder ein Polyethylenwachs. Als Harzsäuren seien genannt Abietinsäure bzw. das durch katalytische Disproportionierung von Abietinsäure erhältliche Säuregemisch. Als Alkalisalze der Harzsäuren werden die Natrium- und insbesondere die Kaliumsalze verwendet. Das Polyethylenwachs besitzt im allgemeinen ein Molgewicht zwischen 500 und 5000, vorzugsweise zwischen 500 und 2000.

Mit besonderem Vorteil verwendet man als Keimbildner ein Gemisch aus dem Kaliumsalz der disproportionierten Abietinsäure und Polyethylenwachs.

Die expandierbare Polymerlegierung kann ferner weitere übliche Zusatzstoffe in wirksamen Mengen enthalten, wie Farbstoffe, Pigmente, Antistatika, Flammenschutzmittel und/oder Gleitmittel.

Die expandierbare Polymerlegierung liegt in Partikelform vor, d.h. als Granulat in Zylinderform oder vorzugsweise in Perl- oder Tropfenform. Die mittlere Partikelgröße liegt im allgemeinen zwischen 0,5 und 3 mm, vorzugsweise zwischen 1,5 und 2,5 mm.

Zur Herstellung der expandierbaren Polymerlegierung geht man von Partikeln des Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren aus, welches den feinteiligen Füllstoff in gleichmäßiger Verteilung und gegebenenfalls auch den Keimbildner und die Zusatzstoffe enthält. Die Partikel werden in wässriger Suspension, zweckmäßig in Gegenwart eines üblichen anorganischen und organischen Suspensionsstabilisators in einem druckfesten Mischgefäß mit Styrol und Treibmittel und gegebenenfalls den weiteren Zusatzstoffen versetzt. Man fügt ein styrollösliches Peroxid als Katalysator zu und erwärmt das Gemisch auf Temperaturen zwischen 80 und 150°C, Styrol, Treibmittel und Zusatzstoffe diffundieren dabei in das Granulat ein und das Styrol wird zu Polystyrol polymerisiert. Vorteilhaft erfolgt die Treibmittelzugabe erst, nachdem die Polymerisation beendet ist. Nach beendeter Reaktion wird das Gemisch abgekühlt, die expandierbaren Partikel werden abgetrennt, und gegebenenfalls gewaschen und getrocknet.

Die erhaltene expandierbare Polymerlegierung kann unmittelbar nach der Herstellung durch Behandeln mit einem heißen Gas, wie Luft, Stickstoff oder Wasserdampf von 80 bis 125°C zu Schaumstoffpartikel aufgeschäumt werden. Man verwendet dazu übliche Verschäumungsgeräte. Die Schaumstoffpartikel besitzen im allgemeinen eine Schüttdichte zwischen 30 und 40 g/cm³. Sie können durch erneutes Behandeln, gegebenenfalls bis zu 3mal, weiter expandiert werden bis zu einer Schüttdichte von 15 bis 29 g/cm³.

Für die Herstellung von Formkörpern füllt man die Schaumstoffpartikel in eine nicht gasdicht schließende Form und erhitzt sie darin, beispielsweise durch Einleiten von Wasserdampf. Die Partikel dehnen sich dabei aus und verschweißen miteinander. Nach dem Abkühlen wird das Formteil aus der Form entnommen.

Die erhaltenen Formkörper finden beispielsweise Verwendung als Verpackungsmaterial für stoßempfindliche Güter sowie für Stoßdämpfer in Kraftfahrzeugen.

Beispiel 1

In einem 47,5-l-Druckkessel werden unter Rühren 28,477 kg VE-Wasser, 0,426 kg Tricalciumphosphat, 0,0038 kg Kaliumdihydrogenphosphat, 0,0131 kg Di-Natriumhydrogenphosphat-12-Hydrat sowie 0,003 kg Natriumsalz der C₁₄, 15-Alkylsulfonsäure und schließlich 6,17 kg Polyethylen-Vinylacetat-Copolymergranulat (2,25 × 1,0 mm; VA-Gehalt 4%; MFI (190/2,16) = 1 g/10 min; Dichte 0,925 g/ml), welches 0,5 Gew.% Wollastonit (max. Korngröße 16 µm, Schüttdichte 0,28 g/cm³; Spez. Oberfläche BET 3 m²/g; Fa. Quarzwerke GmbH D-502 Frechen) enthält, eingefüllt. Zu dieser Suspension werden 6,17 kg Styrol, 0,0247 kg Dresinate 214 (Kaliumsalz von disproportionierter Abietinsäure, Fa. Abieta Chemie, D-8906 Gersthofen), 0,0617 kg Polyethylenwachs (M_n = 750; Dichte 0,92 g/ml; Tropfpkt. 105 – 110°C), 0,0617 kg Di-2-ethylhexylphthalat sowie 0,0679 kg Dicumylperoxid, 0,0123 kg tert. Butylperbenzoat und 0,0308 kg Dibenzoylperoxid gegeben. Der Kessel wird mit Stickstoff gespült und auf 75°C aufgeheizt. Nach 5 h auf 125°C gesteigert und dort 5 h belassen. Zur Imprägnierung mit dem Treibmittel wird die Temperatur auf 75°C zurückgenommen und im Verlauf von ca. 3 h werden 1,543 kg iso-Pentan zudosiert. Der Kessel wird auf Raumtemperatur gebracht und es werden 0,7 kg Salpetersäure (65%ig) zugegeben. Anschließend wird der Kesselinhalt in einen Waschtank entleert und die Rohperlen werden gewaschen. Die abgesiebten Perlen werden rasch mit 50°C warmer Luft getrocknet.

Die erhaltene expandierbare Polymerlegierung hat einen mittleren Partikeldurchmesser von 1,9 mm. Sie enthält 43,4 Gew.% Ethylen-Vinylacetat-Copolymeres, 43,6 Gew.% Polystyrol, 0,22 Gew.% Wollastonit und 6,8 Gew.% iso-Pentan.

Die getrockneten Perlen werden anschließend in einem kontinuierlichen Vorschäumer (Händle RC 69) bei einem Durchsatz von ca. 3 kg/min vorgeschäumt. Zugehörige Produkt- und Verarbeitungsdaten sind den Tabellen 1 bis 3 zu entnehmen.

Beispiel 2

Wie unter Beispiel 1 beschrieben werden unter Verwendung von Polyethylen-Vinylacetat-Copolymer-Granulat (2,25 × 1 mm; MFI (190/21,6) = 38 g/10 min; Dichte 0,926 g/ml) eines Vinylacetatgehaltes von 5% modifizierter Polyethylenschaumperlen mit Durchmesser 0,5 cm hergestellt. Produkt und Verarbeitungsdaten sind den Tabellen 1 bis 3 zu entnehmen.

Beispiel 3 (Vergleich)

Wie unter Beispiel 1 beschrieben werden unter Verwendung von Polyethylen-Vinylacetat-Copolymer-Granulat (2,25 × 1 mm; MFI (190/2,16) = 4,1 g/10 min; Dichte = 0,926 g/ml) eines Vinylacetatgehaltes von 8% modifizierte Polyethylenschaumperlen mit Durchmesser 0,5 cm hergestellt. Produkt und Verarbeitungsdaten sind den

Tabelle 3

Formteildaten (Quader) für Produkte aus Beispielen 1 bis 6

Beispiel Nr.	Schüttdichte 2. Vorschäumen (g/l)	Verschweißung (%)	Verarbeitungs- breite (bar)	Schrumpf	Oberfläche	5
1	21	90	0,7 — 1,4	— 0,6	sehr gut	10
2	22	75	0,6 — 1,4	— 1,5	gut	
3 (Vergleich)	—	—	—	—	—	
4	27	60	1,0	— 1,5	befriedigend	
5	26	90	0,7 — 1,2	— 1,5	gut	
6 (Vergleich)	—	98	extrem starker Schrumpf bei allen Einstellungen			15

Patentansprüche

1. Expandierbare Polymerlegierung in Partikelform, enthaltend
 - a) 30 bis 60 Gew.% eines Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren mit einem Vinylacetat-Gehalt von 3 bis 6 Gew.%,
 - b) 30 bis 60 Gew.% Polystyrol,
 - c) 0,1 bis 2 Gew.% eines feinteiligen, kurzfasrigen anorganischen Füllstoffs,
 - d) 5 bis 20 Gew.% eines Kohlenwasserstoffs mit 4 bis 5 C-Atomen oder eines Halogenkohlenwasserstoffs mit 1 bis 2 C-Atomen, sowie gegebenenfalls
 - e) 0,05 bis 2 Gew.% eines organischen Zellreglers und gegebenenfalls
 - f) weitere übliche Zusatzstoffe in wirksamen Mengen.
2. Expandierbare Polymerlegierung gemäß Anspruch 1, enthaltend als Komponente (c) Wollastonit.
3. Expandierbare Polymerlegierung gemäß Anspruch 1 bis 2, enthaltend als Komponente (d) iso-Pentan.
4. Expandierbare Polymerlegierung gemäß Ansprüchen 1 bis 3, enthaltend als Komponente (e) Harzsäuren und/oder deren Alkalimetallsalze und/oder Polyethylenwachse.
5. Verfahren zur Herstellung der expandierbaren Polymerlegierung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Gemisch aus den Komponenten (a) und (c) in Partikelform in wäßriger Suspension in Gegenwart von Styrol, einem styrollöslichen Peroxid als Katalysator und dem Treibmittel (d) bei Temperaturen zwischen 80 und 150°C polymerisiert.

BEST AVAILABLE COPY